

## 전자빔조사를 이용한 술폰화 폴리아릴렌 에테르 술폰-*g*-술폰화 폴리스틸렌 분리막 제조 및 염수전기분해 특성평가

차 우 주 · 이 창 현<sup>†</sup>

단국대학교 융합기술대학 에너지공학과  
(2016년 12월 21일 접수, 2016년 12월 28일 수정, 2016년 12월 29일 채택)

### Sulfonated poly(arylene ether copolymer)-*g*-sulfonated Polystyrene Membrane Prepared Via E-beam Irradiation and Their Saline Water Electrolysis Application

Woo Ju Cha and Chang Hyun Lee<sup>†</sup>

Dept. of Energy Eng., Dankook University 31116, Korea

(Received December 21, 2016, Revised December 28, 2016, Accepted December 29, 2016)

**요 약:** 염수전기분해(saline water electrolysis) 또는 클로로-알칼리 막공정(chlor-alkali membrane process)은 양이온교환 막과 전극으로 구성되는 전해셀에 전기를 가하여, 고순도(> 99%)의 고부가가치 화합물(예 : 염소, 수소, 수산화나트륨)을 직접 제조하는 화학공정이다. 염수전기분해의 경제성은 동일한 양의 화합물을 생산하기 위해 투여되는 에너지 소비량을 저감 시킴으로 달성될 수 있다. 이러한 이슈는 전해질이나 전극의 고유 저항을 줄이거나, 전해질과 전극 사이의 계면 저항을 감소 시킴으로 달성시킬 수 있다. 본 연구에서는 전자빔 동시조사법을 사용하여, 높은 화학적 안정성을 지닌 탄화수소계 술폰산 이오노머 막의 표면에 높은 이온선택성을 갖는 고분자를 접목 시키는 시도가 이루어졌다. 이를 통해, 고분자 전해질 막의 이온 전도성을 보완함과 동시에, 전극과의 계면 저항을 감소시켜, 전기화학적 효율 향상이 이루어짐을 관찰하였다.

**Abstract:** Saline water electrolysis, known as chlor-alkali (CA) membrane process, is an electrochemical process to generate valued chemicals such as chlorine, hydrogen and sodium hydroxide with high purities higher than 99%, using an electrolytic cell composed of cation exchange membrane, anode and cathode. It is necessary to reduce energy consumption per a unit chemical production. This issue can be solved by decreasing intrinsic resistance of the membrane and the electrodes and/or by reducing their interfacial resistance. In this study, the electron radiation grafting of a Na<sup>+</sup> ion-selective polymer was conducted onto a hydrocarbon sulfonated ionomer membrane with high chemical resistance. This approach was effective in improving electrochemical efficiency via the synergistic effect of relatively fast Na<sup>+</sup> ion conduction and reduced interfacial resistance.

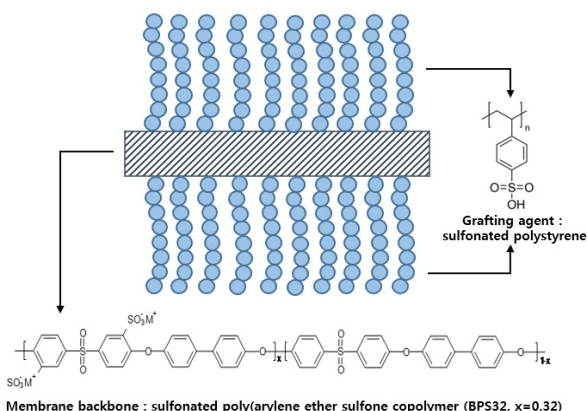
**Keywords:** Saline water electrolysis, Cation exchange membrane, Electron radiation grafting, Surface modification, Energy consumption

#### 1. 서 론

염수전기분해(Saline water electrolysis)는 상업적으로는 클로로-알칼리 막공정[Chlor-alkali (CA) membrane process] 또는 CA 프로세스(CA process)란 이름으로 잘 알려진, 대표적인 에너지집약형 산업공정이다. 주로 염수에 전기에너지를 가해 염소, 수소, 수산화나트륨을 고

순도로 제조하기 위한 목적으로 사용된다[1-6]. 염수전기분해공정의 상업적 가치는 동일한 양의 화합물들을 생산하기 위해 투입되는 에너지(에너지 소모량)에 의해 결정된다. 이론적인 염수전기분해시 가해지는 전기적 포텐셜은 2.2 V이나, 전해셀을 구성하는 주요성분요소인 양이온교환막 및 전극에 인가되는 고유저항과 전해셀 각 성분요소간의 계면 저항의 조합에 의해 추가적인

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [chlee@dankook.ac.kr](mailto:chlee@dankook.ac.kr), <http://orcid.org/0000-0001-6717-3131>)



**Fig. 1.** Schematic diagram of CA membrane composed of BPS32 and SPS.

전기적 포텐셜 인가가 필요하게 된다[7-9].

염수전기분해용 양이온교환막은 1) 강산, 강염기에 대한 내화학적, 2) 전기화학적 안정성, 3) 우수한 이온 전도성, 4) 전극과의 낮은 계면 저항, 5) 대량 제조의 편의성, 6) 상대적으로 낮은 제조단가 등 다양한 요건을 만족시켜야 한다[10,11]. 앞서 기술된 요건들을 만족 하면서, 상업적으로 많이 사용되는 소재의 한 예로 과 불소계 양이온 교환막인 Aciplex-F (Ashai Kasei, Japan)을 들 수 있다. 하지만, 염수전기분해공정 구동 시 소요되는 에너지비용적 측면에서, 추가적인 저항 감소를 위해, Aciplex-F 조차 개량될 필요가 있다.

본 연구에서는, 저에너지 소비형 염수전기분해용 모델 양이온교환막 제조를 위해 전자빔 동시조사법을 활용하여, 높은 화학적/전기화학적 안정성을 갖는 탄화수소계 이오노머 막 표면에 높은 황산기 함량을 갖는 수용성 고분자를 화학적으로 고정화시키는 방법을 제시하고자 하였다. 또한, 상기 방법의 실험적 증명은 표면 기기분석 및 전자현미경을 통해 확인하고자 하였다. 마지막으로, 해당 개념의 효율성은 이온전도도 및 에너지 소비량의 관점에서 검토하도록 하였다.

## 2. 실험

주채로 사용된 양이온교환막의 소재인 Sulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymer (IV = 1.47,  $M_n = 41,400$  Da, IEC = 1.50 meqg<sup>-1</sup>)는 참고문헌 [12]에 따라 합성하고, 제막하여 사용하였으며 BPS32 (술포화도 = 32 mol%, Fig. 1)라 명명하였다. 그래프팅

반응을 위한 고분자인 술포화 폴리스티렌(sulfonated polystyrene, SPS,  $M_w = 75,000$  Da, IEC = 5.43 meqg<sup>-1</sup>)과 산처리를 위해 사용된 황산수용액(sulfonic acid, 99 wt%)은 씨그마알드리치코리아(Sigma-aldrich)로부터 구입하여 별도의 정제없이 사용하였다. 전자 빔 조사 시 외부공기를 차폐하기 위한 알루미늄 팩과 anode 용액 제조를 위한 염화나트륨(sodium chloride, 99%)은 각각 와우팩(Wowpack, Korea)과 삼전화학(Samchun chemical, Korea)에서 구입하여 사용하였다.

전자빔 조사는 한국 원자력 연구원의 대형 전자빔 가속기(Normal-conducting RF linac electron accelerator)를 이용하여 진행하였다. 전자빔은 1.4 MeV, 0.5 mA 조건에서 12초-144초 동안 조사되었다. 조사선량은 10 kGy-100 kGy의 범위에서 제어되었다. 50°C 대류오븐에서 1시간 후처리 후, Method II[12]에 의한 산처리를 거쳐 염수전기분해용 양이온교환막이 제조된다. 제조된 양이온교환막은 조사선량에 따라 BPS32/SPS-조사선량으로 명명한다. 예를 들어 BPS32/SPS-10은 조사선량 10 KGy에서 동시조사 된 막 샘플을 의미한다. 염수전기분해 성능 평가는 제조된 전해셀(활성 면적 = 25 cm<sup>2</sup>, CNL energy, Korea)에 anode와 cathode로 각각 Ti foam 전극(평균 두께 = 340 ± 0.5 μm)과 carbon plate 전극(CNL energy, Korea)을 적용하여 30°C에서 진행하였다. 염수전기분해 실험에서 소요되는 에너지 소비량은 하기 식 (1)에 의해 계산되었다.

$$\text{Energy consumption} \left[ \frac{\text{MWh}}{\text{ton Cl}_2} \right] = \frac{\left( \frac{1,000,000 \text{ g Cl}_2}{1 \text{ ton Cl}_2} \right) \times \left( \frac{1 \text{ MW}}{1,000,000 \text{ W}} \right)}{\left( \frac{1}{\text{Applied power [W]}} \times \frac{\text{Cl}_2 \text{ production [L]}}{\text{day}} \times \frac{1 \text{ day}}{24 \text{ h}} \times \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{22.4 \text{ L}} \times \frac{70.9 \text{ g Cl}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} \right)} \quad (1)$$

## 3. 결과 및 고찰

탄화수소계 술포화 고분자 BPS32는 적절한 술포화도를 지니고 있어 비교적 높은 기계적 물성과 화학적 내구성을 지니고 있지만, CA용 양이온교환막으로 사용하기 위해서는 이온전도도 및 계면 특성에 대한 보완이 필요하다. 이를 위해, Fig. 1처럼 높은 술포화도(100 mol%)를 갖는 술포화 폴리스티렌을 그래프팅제로 사용하고 전자빔 조사를 통해 BPS32막 표면에 라디칼 반응을 유도하여 공유결합형태로 고정한다. 이로 인해 최종

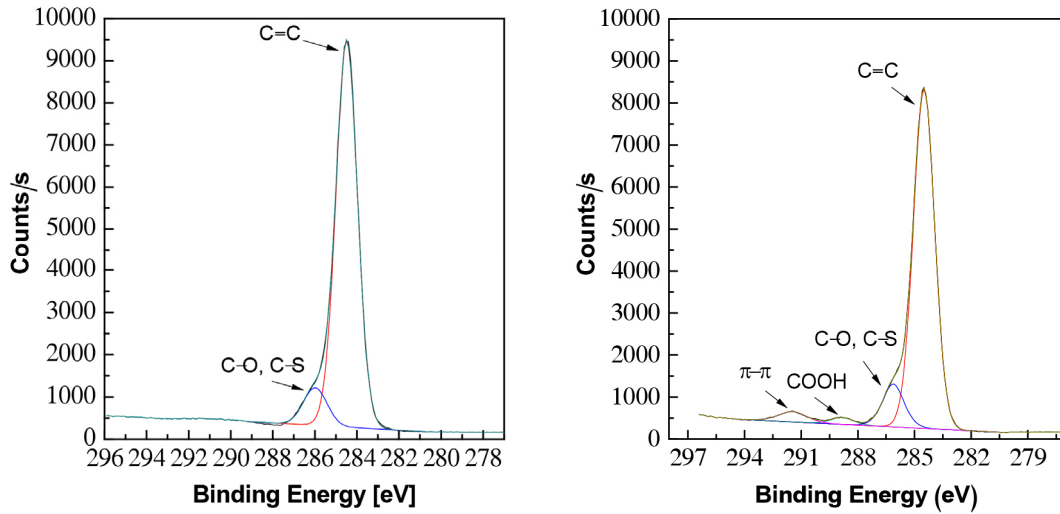


Fig. 2. X-ray photoelectron spectroscopy data of BPS32 (left) and BPS32/SPS (right).

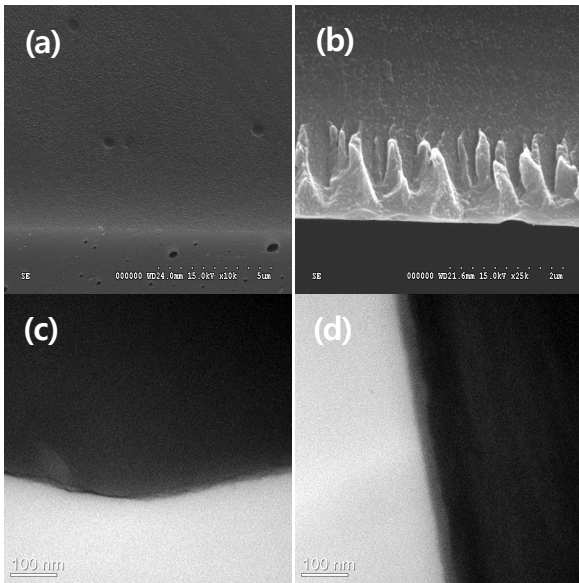


Fig. 3. Scanning electron microscope(SEM) cross-sectional images of (a) BPS32 and (b) BPS32/SPS-100, and transmission electron microscope(TEM) image of (c) BPS32 (d) BPS32/SPS-100.

적으로 polymer brush 형태로 이루어진 안정적인 계면을 형성할 수 있다. 이 같은 방법으로 만들어진 고분자 전해질막은 BPS32/SPS라고 명명한다.

Fig. 2는 조사선량 50 kGy에서 진행된 BPS32/SPS막의 XPS C1s 스펙트라를 보여준다. BPS32막은 aromatic ring에서 유래한 C=C 이중결합피크와 각각 arylene ether와 술폰산기로부터 온 C-O 및 C-S 단일결합 피크가 보여진다. 반면 전자빔을 조사한 BPS32/SPS막

의 경우 BPS32막과 동일한 피크가 동일한 위치에서 관찰되고, -COOH 피크가 추가로 관찰된다. 이는 전자빔 조사에 따라 산화반응이 부반응(side reaction)으로 발생하고 있음을 보여준다. 더해서 292 eV 근방에서 BPS32 막이나 SPS의 XPS 스펙트라[13]에서는 관찰되어지지 않았던,  $\pi-\pi$  satellite 피크가 관찰된다. 이 피크는 BPS32와 SPS의 aromatic ring들 사이에서 형성된 공유 결합과 관련이 있다.[14]

Fig. 3은 BPS32와 BPS32/SPS-100의 SEM과 TEM의 이미지이다. 상단 BPS32의 단면과 BPS32/SPS-100의 단면 SEM 이미지를 비교해보면, 표면의 morphology가 뚜렷하게 변화함을 관찰 할 수 있다. 또한 하단의 TEM 모폴로지 분석으로 BPS32 표면에 형성된 SPS 층에 대한 정보를 얻을 수 있는데, 상대적으로 높은 술폰화도로 인해 전자 밀도가 높은 술폰산을 상대적으로 많이 가지고 있는 SPS 층이 TEM 이미지 상에서 진한 검정색으로 보일 것이라는 예측과 달리, 낮은 밀도로 인해 친수성 도메인의 명암이 BPS32에 비해 비교적 열게 확인되었다. 이때 관찰된 SPS층의 두께는 22 nm-29 nm이다. 형성된 SPS 층은 끓는 황산 및 물에서의 처리된 이후에도 소멸되지 않고 존재하여, 안정적인 계면이 형성됨을 보여주었다. 더해서, BPS32와 SPS의 공용매인 DMAc (dimethyl acetamide)에 완전히 용해됨을 보여, 가교 반응이 아닌 그래프트 반응이 유도됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 BPS32와 BPS32/SPS의 조사선량에 따른 이온전도도를 비교하였다. 이온전도도의 측정은 30°C 초순수에서 in-plane 방식의 Four-point probe a.c. im-

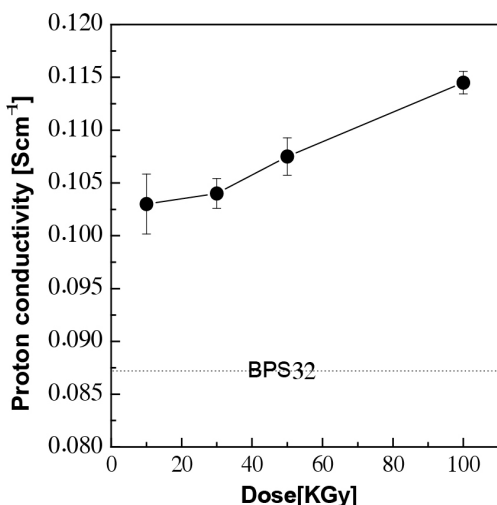


Fig. 4. Proton conductivity of BPS32 and BPS32/SPS membranes.

pedance spectroscopy에 의해 이루어졌다[15]. 전자빔 조사 이용으로 보다 향상된 친수성을 갖는 SPS 층의 도입은 이온전달특성 향상으로 귀결된다. 또한, 조사선량이 10 KGy에서 100 KGy까지 증가함에 따라, BPS32 (밀도 = 1.40 gcm<sup>-3</sup>)표면으로 SPS (밀도 = 1.11 gcm<sup>-3</sup>[16]) 층 도입이 촉진되어, SPS 층 두께가 약 22 nm에서 29 nm까지 증가하게 된다. 그에 따라, 함수율은 48.6% (BPS32)에서 66.6-84.6% 수준으로 높아지고, 밀도는 1.40 gcm<sup>-3</sup> (BPS32)에서 1.32 gcm<sup>-3</sup> 수준으로 낮아지는 특성을 보이게 된다. 함수율과 밀도는 참고문헌[11]과 같은 방법으로 측정하였다. 도입된 SPS 층 두께의 증가는 측정 전극과의 계면 저항을 줄이는데 기여하게 되었고, 그 결과 이온전도도는 조사선량에 비례하여 점점 향상된다.

Fig. 5는 제조된 이온교환막들을 염수전기분해시스템 적용하여 측정된 염소가스 생산량을 기반으로, 식 (1)을 이용하여 계산된 에너지 소비량을 보여준다. 비교를 위해, 상용 염수전기분해용 양이온교환막인 Aciplex-F막이 사용(활성 면적 = 100 cm<sup>2</sup>)되었다. 동일측정조건에서 이루어진 실험에서, Aciplex-F막은 고유저항이 높아 낮은 이온전도도(~0.03 Scm<sup>-1</sup>@30°C)를 가지므로, 상대적으로 높은 에너지 소비량을 보인다. 반면, BPS32 및 BPS32/SPS막을 사용할 경우, 에너지 소비량이 감소되며, 특히 전자빔을 이용하여 SPS를 그래프트시킨 BPS32/SPS10의 에너지 소비량이 추가적으로 감소됨을 확인할 수 있었다. 이는 BPS32 표면에 도입된 SPS가 전극과의

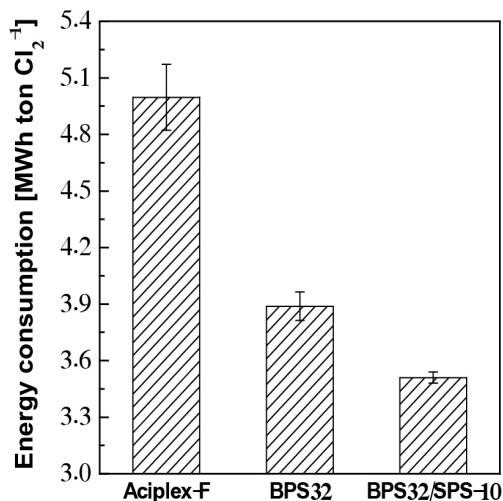


Fig. 5. Energy consumption of CA system on the basis of Cl<sub>2</sub> production.

계면 저항을 줄였고, 높은 술폰화도를 통해 이온 전도성 향상에 기여한 결과라 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 전자빔 동시조사법을 통해 상용 Aciplex-F 막에 비해 낮은 에너지 소비량을 보이는 BPS32/SPS 양이온교환막을 성공적으로 제조하였다. 높은 화학적/전기화학적 안정성을 갖는 BPS32와 높은 술폰화도를 갖는 수용성 SPS를 전자빔 조사 후 XPS 표면분석 및 전자현미경 분석을 통해 새로운 C1s 피크의 형태로 화학적 공유결합 기반의 안정적인 SPS 층이 형성됨을 확인할 수 있었다. 또한, 제조된 BPS32/SPS 양이온교환막의 이온전도도가 SPS 층 도입 후 개선되었으며, 전자빔의 조사선량에 비례하여 증가함을 확인할 수 있었다. 염수전기분해 전해셀의 도입에 따른 전기화학적 에너지 소비량 역시, SPS 층 도입에 따라 감소함이 증명되었다. 본 연구에서 얻어진 정보를 기반으로, 최적화된 전자빔 동시조사법 확립 및 좀 더 고내구성을 갖는 불소계 이오노머 막으로 적용이 현재 진행/검토되고 있다.

#### 감 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술연구원(KETEP)(No. 20153010031920), 한국연구재단(NRF)(NRF-2015M2B2A4028866)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다.

## Reference

1. K. Greenwood and M. Pearce, "The removal of carbon dioxide from atmospheric air by scrubbing with caustic soda in packed towers", *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **31**, 201 (1953).
2. J. G. Shim, I. K. Park, and C. H. Lee, "Perfluorinated sulfonic acid ionomer membrane for valued chemical production", *Membr. J.*, **26**, 152 (2016).
3. K. Porter, M. King, and K. Varshney, "Interfacial areas and liquid-film mass transfer coefficients for a 3 ft diameter bubble-cap plate derived from absorption rates of CO<sub>2</sub> in to water and caustic-soda solution", *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **44**, 274 (1966).
4. S. Hazen, F. Hsu, D. Mueller, J. Crowley, and J. Heinecke, "Human neutrophils employ chlorine gas as an oxidant during phagocytosis", *J. clin. Invest.*, **98**, 1283 (1996).
5. A. L. Antozzi, C. Bargioni, L. Iacopetti, M. Musiani, and L. Vázquez-Gómez, "EIS study of the service life of activated cathodes for the hydrogen evolution reaction in the chlor-alkali membrane cell process", *Electrochim. Acta.*, **53**, 7410 (2008).
6. S. Lakshmanan and T. Murugesan, "The chlor-alkali process: Work in progress", *Clean Techn Environ Policy*, **16**, 225 (2014).
7. Y. Kiros, M. Pirjamali, and M. Bursell, "Oxygen reduction electrodes for electrolysis in chlor-alkali cells", *Electrochim. Acta*, **51**, 3346 (2006).
8. A. Jalali, F. Mohammadi, and S. Ashrafizadeh, "Effects of process conditions on cell voltage, current efficiency and voltage balance of a chlor-alkali membrane cell", *Desalination*, **237**, 133 (2009).
9. F. Hine, "Electrode processes and electrochemical engineering", **99**, *Springer Science & Business Media* (2012).
10. H. Y. Lee, H. K. Hwang, S. S. Park, S. W. Choi, and Y. G. Shul, "Nafion impregnated electrospun polyether sulfone membrane for PEMFC", *Membr. J.*, **20**, 41 (2010).
11. I. K. Park and C. H. Lee, "Chlor-alkali membrane process and its prospects", *Membr. J.*, **25**, 206 (2015).
12. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, "Direct polymerization of sulfonated poly (arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **197**, 233 (2002).
13. M. M. Nasef, H. Saidi, H. M. Nor, and M. A. Yarmo, "XPS studies of radiation grafted PTFE g polystyrene sulfonic acid membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 337 (2000).
14. <http://xpssimplified.com/elements/carbon.php#polymers> (2013).
15. C. H. Lee, H. B. Park, Y. M. Lee, and R. D. Lee "Importance of proton conductivity measurement in polymer electrolyte membrane for fuel cell application", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 7620 (2005).
16. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/561223?lang=ko&region=KR> (2016).